

УДК 546.541.12.017

ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ**Габорець Н.Й., Переш Є.Ю., Стасюк Ю.М., Барчій І.Є., Цигика В.В.,****Галаговець І.В., Сідей В.І.***Ужгородський національний університет, 88000, м.Ужгород. вул.Підгірна 46*

Відомо, що велика поляризаційна здатність галогену сприяє виникненню в складних галогенідах ряду характерних властивостей. Серед них, перш за все, слід відмітити широку область оптичної прозорості. Крім цього, за деякими іншими ознаками, наявності „важких” елементів (талію, йоду) можна передбачити прояв акустооптичних властивостей. У зв'язку з цим впродовж останніх років складні галогенхалькогеніди є предметом систематичних досліджень. Системи $\text{Tl}_2\text{Se} - \text{TlCl}(\text{Br}, \text{I})$ досліджені у всьому концентраційному інтервалі [1-3]. Найбільш характерним для них є утворення сполук типу $\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{X}$ (X - Cl, Br, I). Серед них сполуки $\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{I}$ і $\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{Br}$ плавляться конгруентно, є ізоструктурними. Їхня кристалічна структура – це упорядкований варіант структури In_5Bi_3 , ізотипний структурі Cr_5Bi_3 . Вона сформована шарами, до яких входять ланцюги галогеніду талію [2,4,5].

Досліджені також області гомогенності сполук $\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{Br}$ і $\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{I}$. Показано, що обидві фази при евтектичних температурах характеризуються широкими областями існування: 10,5 ($\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{Br}$) та 14,0 мол. % ($\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{I}$) [6,7].

Ідентичність кристалічної структури, близькість параметрів елементарних ґраток вказували на можливість утворення неперервних рядів твердих розчинів у системі $\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{Br} - \text{Tl}_5\text{Se}_2\text{I}$, що і було підтверджено авторами роботи [8]. Дана система характеризується

утворенням необмеженого ряду твердих розчинів без екстремумів на кривих солідусу і ліквідусу.

Характер діаграми стану системи $\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{Br} - \text{Tl}_5\text{Se}_2\text{I}$ показує на можливість одержання монокристалів твердих розчинів, що відкриває перспективу одержання нових матеріалів із широким діапазоном передбачуваних параметрів. Метою даного дослідження було одержання монокристалів твердих розчинів на основі сполук $\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{Br}$ і $\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{I}$ та вивчення їх властивостей.

Для досягнення поставленої мети було синтезовано тернарні сполуки $\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{Br}$, $\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{I}$. Синтез тернарних сполук проводили прямим однотемпературним методом. Необхідні кількості вихідних компонентів поміщали у кварцові ампули, вакуумували до 0,13 Па і запаювали. Нагрів здійснювали із швидкістю 40-60 К/год. При максимальній температурі (витримка протягом 72 годин) всі компоненти і продукти взаємодії знаходилися у розплавленому вигляді, що обумовлювало завершення хімічної взаємодії з утворенням необхідних фаз. При температурі 423 К протягом 3-4 днів проводили гомогенізуючий відпал, після чого вміст ампули охолоджували у режимі виключеної печі до кімнатної температури. Вихідні продукти ідентифікували методами ДТА та РФА.

Для вирощування монокристалів, придатних для фізико-хімічних та електрохімічних досліджень, був проведений вибір оптимальних умов

росту. Для цього досліджували вплив різних факторів на розміри та якість монокристалічних взірців. Зокрема, було встановлено, що найбільш вдалі процеси зародження монокристалічної затравки можна здійснювати в ампулах з капілярним закінченням. Близькими до оптимальних являються наступні технологічні умови: градієнт температури у зоні кристалізації - 3-6 К/мм, а швидкість переміщення фронту кристалізації ~1-2 мм/добу. Досліджували також вплив температури відпалу та швидкості охолодження ростових ампул до кімнатної температури на розміри та якість вирощуваних кристалів. Показано, що для одержання кристалів без тріщин та інших неоднорідностей швидкість охолодження у зоні кристалізації не повинна перевищувати 30-50 К за годину.

Вольтамперометричні дослідження виконували за допомогою потенціостату П-5827М. Поляризаційні криві

реєстрували на двокоординатному самописці-потенціометрі ПДА-01. Дослідження вольтамперних характеристик проводили за двоелектродною схемою. Спеціально підготовлені зразки стискали мідними електродами і розміщали у термостаті. В якості контактів використовували аквадаг. Схема електрохімічної гратки слідує: С|зразок|С. Поляризаційні криві реєстрували у температурному інтервалі 293-363 К через кожні 3-8 ($\pm 0,1$) градусів при різних швидкостях розгортки.

Беручи за основу діаграму стану системи $Tl_5Se_2Br - Tl_5Se_2I$ вирощено монокристалічні взірці твердих розчинів 3-х складів. Склад вихідної шихти відповідав наступним молярним співвідношенням відповідних тернарних сполук: 25:75, 50:50; 75:25 мол. % (Таблиця 1).

Таблиця 1. Розрахункові значення параметрів кристалічної гратки монокристалів твердих розчинів у системі $Tl_5Se_2Br - Tl_5Se_2I$

Склад ростової шихти	Склад монокристалу, визначеного за конодою, згідно діаграми стану [6]	Прост. група	Параметри кристалічної гратки, нм	c/a
Tl_5Se_2Br	Tl_5Se_2Br	I4/mcm	a=0,8608(2) c=1,2921(8)	1,50
$Tl_5Se_2Br_{0,75}I_{0,25}$	$Tl_5Se_2Br_{0,87}I_{0,13}$	I4/mcm	a=0,8639(2) c=1,311(8)	1,52
$Tl_5Se_2Br_{0,5}I_{0,5}$	$Tl_5Se_2Br_{0,70}I_{0,30}$	I4/mcm	a=0,8647(1) c=1,3205(4)	1,53
$Tl_5Se_2Br_{0,25}I_{0,75}$	$Tl_5Se_2Br_{0,48}I_{0,52}$	I4/mcm	a=0,8651(3) c=1,336(1)	1,54
Tl_5Se_2I	Tl_5Se_2I	I4/mcm	a=0,8656(2) c=1,3444(5)	1,55

Для монокристалів твердих розчинів $Tl_5Se_2Br_{1-x}I_x$ (при $x < 1$) досліджено деякі фізико-хімічні властивості, результати яких узагальнено у **Таблиці 2**.

Методом порошкової рентгенографії (ДРОН-3, $CuK\alpha$ -випромінювання) визначено кристалографічні параметри гратки, а

методом гідростатичного зважування їх густину.

За описаною вище методикою досліджено також вольт-амперні характеристики (ВАХ) монокристалів твердих розчинів $Tl_5Se_2Br_{1-x}I_x$ (Рис. 1-3).

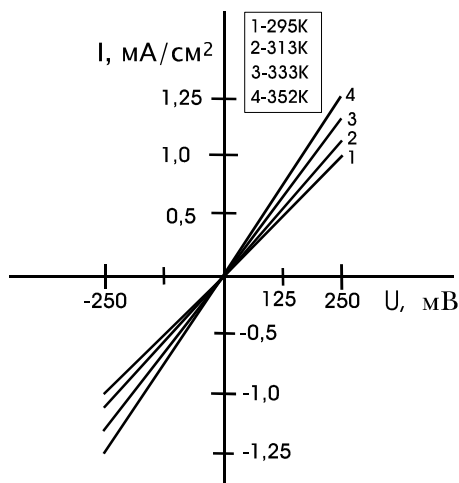


Рис. 1. ВАХ системи С|твердого розчину $\text{Pt}_5\text{Se}_2\text{Br}_{0,87}\text{I}_{0,13}$ |С

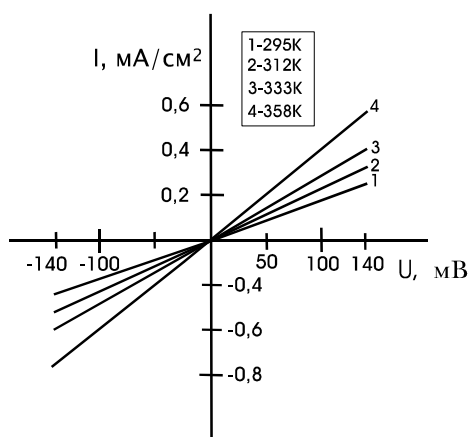


Рис. 2. ВАХ системи С|твердого розчину $\text{Pt}_5\text{Se}_2\text{Br}_{0,70}\text{I}_{0,30}$ |С

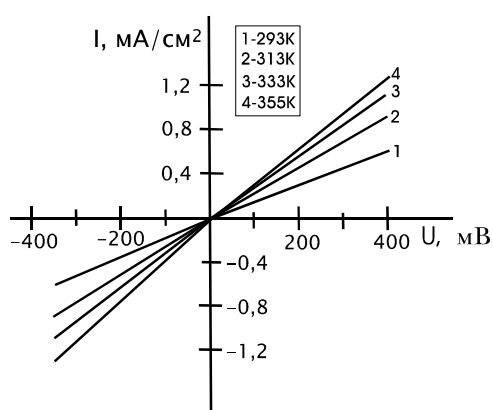


Рис. 3. ВАХ системи С|твердого розчину $\text{Pt}_5\text{Se}_2\text{Br}_{0,48}\text{I}_{0,52}$ |С

Як бачимо, у досліджуваному інтервалі потенціалів вольтамперограми мають лінійний характер. Швидкість

розгортки потенціалу не впливає на їх вигляд, що свідчить про електронний тип провідності. ВАХ також показують на електрохімічну стійкість досліджуваних взірців.

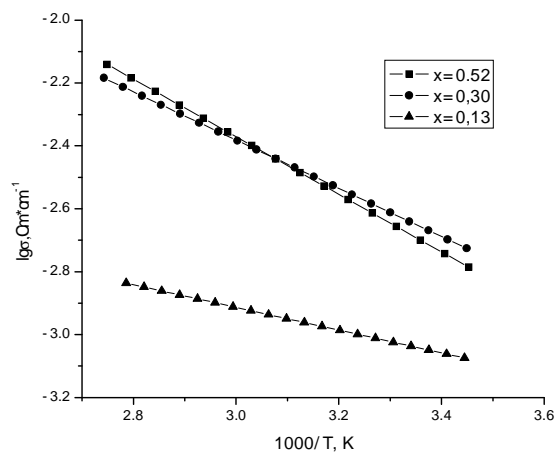


Рис. 4. Температурна залежність електропровідності монокристалів твердих розчинів $\text{Pt}_5\text{Se}_2\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$

За одержаними результатами електрохімічних досліджень розраховано величину питомої електропровідності. Побудовано температурні залежності питомої електропровідності для монокристалів твердих розчинів на основі сполук $\text{Pt}_5\text{Se}_2\text{Br}$ та $\text{Pt}_5\text{Se}_2\text{I}$ (Рис.4), які описуються рівняннями:

$$\lg \sigma = -1,83 - 0,36(10^3/T) \quad \text{для фази складу } \text{Pt}_5\text{Se}_2\text{Br}_{0,87}\text{I}_{0,13}$$

$$\lg \sigma = -0,08 - 0,77(10^3/T) \quad \text{для фази складу } \text{Pt}_5\text{Se}_2\text{Br}_{0,70}\text{I}_{0,30}$$

$$\lg \sigma = 0,38 - 0,92(10^3/T) \quad \text{для фази складу } \text{Pt}_5\text{Se}_2\text{Br}_{0,48}\text{I}_{0,52}$$

Хід температурної залежності електропровідності показує, що всі взірці (у дослідженому інтервалі температур) є напівпровідниками (Рис. 4). Енергія активації, розрахована за тангенсом кута нахилу залежності $\lg \sigma = f(10^3/T)$, наведена у Табл. 2.

Встановлено, що розупорядкування структури $\text{Pt}_5\text{Se}_2\text{Br}_{1-x}\text{I}_x$ (при значеннях $x < 1$) приводить до збільшення кількості електронних носіїв заряду і появи додаткових рівнів провідності, що

супроводжується відповідним активації.
збільшенням електропровідності та енергії

Таблиця 2. Властивості монокристалічних взірців твердих розчинів $Tl_5Se_2Br_{1-x}I_x$ ($x < 1$)

Кількісний склад	T, K	D, г/см ³	E _a , eV	δ, см·см ⁻¹	Характер провідності
$Tl_5Se_2Br_{0,87}I_{0,13}$	740	8,60	0,14	$0,9 \cdot 10^{-3}$	н/п
$Tl_5Se_2Br_{0,70}I_{0,30}$	732	8,55	0,31	$1,8 \cdot 10^{-3}$	н/п
$Tl_5Se_2Br_{0,48}I_{0,52}$	727	8,53	0,37	$2,0 \cdot 10^{-3}$	н/п

Література

1. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Корнийчук О.И. и др. Фазовые равновесия у системах $Tl_2S(Se,Te)$ – TlI и $TlSe$ – $TlCl(Br,I)$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. - 1993. - Т.29, № 3. - С.406-409.
2. Blachnik R., Dreisbach H.A. Phase Relations in the $TlX - Tl_2Se$ Systems ($X=Cl,Br,I$) and the Crystal Structure of Tl_5Se_2I // J. of Solid State Chemistry. - 1984.- Vol.52. - P.53-60.
3. Blachnik R, Dreisbach A, Engelen B. Das Zustandsdiagramm Thallium(I)iodid-Thallium(I)selenid und die Kristallstruktur der Verbindungsklasse Tl_6X_4Y // Zeitschrift fuer Naturforschung. - B38. - 1983. - P.139-142.
4. Doert Th, Asmuth R, Boettcher P. Syntheses and crystal structures of Tl_5Se_2Cl and Tl_5Se_2Br // Journal of Alloys Compd. - 1994. - Vol.209. P.151-157.
5. Beck H.P. Refinement of the Structures of $InSn_2Br_5$ and $InSn_2I_5$ // Z. anorg. allg. Chem. - 1986. - Bd 536. - S.45-52.
6. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Барчий И.Е., Цигика В.В., Сабов М.Ю. О диссоциации соединений $Tl_6S(Se)I_4$, $Tl_5Se_2Br(I)$ в расплаве и фазовые равновесия в системах с их участием // Изв.РАН. Неорган.материалы. - 1997. - Т.33, №4. - С.428-430.
7. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Цигика В.В., Корнийчук О.И., Янцо Е.А. Области гомогенности и свойства монокристаллов соединений Tl_6SI_4 , $Tl_5Se_2Br(I)$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. - 1991. - Т.27, №10. - С.2079-2083.
8. Сабов М.Ю., Переш Е.Ю., Барчий И.Е. Фазові рівноваги в системах $Tl_5Se_2Br - Tl_5Se_2I$ та $Tl_6SI_4 - Tl_6SeI_4$ // Науковий вісник УжДУ. Серія хімія. - 1997. - Вип.2. - С.26-27.

PROPERTIES OF SINGLE CRYSTALS OF SOLID SOLUTION $Tl_5Se_2Br_{1-x}I_x$ ($x < 1$)

Haborets N.J., Peresh E.Yu., Stasuk Yu.M., Barchij I.E., Tzigika V.V.,

Halahovets I.V., Sidey V.I.

The $Tl_5Se_2Br - Tl_5Se_2I$ system is characterized by unlimited solid solution formation. Using the method of directed crystallization of melt the 3 single crystals of corresponding solid solutions of $Tl_5Se_2Br - Tl_5Se_2I$ system were grown. The investigations of electrophysical parameters pointed on their dependencies from composition.